

台湾引例の要約部分の英訳

引例 1 (TW 525252)

A connecting material for anisotropically electroconductive connection for bonding and connecting a semiconductor element having a plurality of electrodes disposed recedingly from the outer face of the passivation layer formed on the semiconductor element, on the one hand, with a substrate circuit board having a plurality of electrodes in a correspondingly confronted relation to the electrodes of the semiconductor element, on the other hand, which connecting material can afford to attain simultaneously a reliable mechanical bonding of the element with the circuit board and a secured electroconductive connection between the correspondingly confronted electrodes without suffering from damage of the passivation layer even if the passivation layer is made of a resin. The said connecting material (6) comprises an adhesive component (7) of insulating property and electroconductive particles (8), wherein each of the electroconductive particles (8) comprises a resin core particle (8a) coated with a metal layer (8b) and the average particle size d of the electroconductive particles (8) is at least 1.5 times the receding depth h of the electrodes (4) from the outer face of the passivation layer (5) of the semiconductor element (3) and at most 0.5 time the distance s between the neighboring electrodes (4).

引例 6 (TW 502353)

A semiconductor device of the present invention includes a semiconductor chip and a printed circuit board. Metal electrodes of the semiconductor chip and the internal connection terminals of the printed circuit board are electrically connected through the metallic joining via precious metal bumps. A melting point of a metal material constituting each of the metallic joining parts is equal to or higher than 275 DEG C, and a space defined between the chip and the board is filled with resin (under fill) containing 50 vol% or more inorganic fillers.

引例 7 (TW 200304935A)

In a cationic polymerizable adhesive composition comprising (A) a cationic polymerizable monomer selected from an epoxy monomer, a vinyl ether monomer, or a mixture thereof; (B) a cationic polymerization catalyst; and (C) a solvent for the cationic polymerization catalyst, a mixture of a good solvent and a poor solvent for the cationic polymerization catalyst is used as the solvent.

【19】中華民國

【12】發明公開公報 (A)

【11】公開編號：200304935

申請實體審查：無

【43】公開日：中華民國92(2003)年10月16日

【51】國際專利分類 Int. Cl.⁷：C09J163/10

【54】發明名稱：陽離子性可聚合黏著組合物及各向異性導電性黏著組合物
(CATIONIC POLYMERIZABLE ADHESIVE COMPOSITION AND ANISOTROPICALLY
ELECTROCONDUCTIVE ADHESIVE COMPOSITION)

【21】申請案號：092104928

【22】申請日：中華民國92(2003)年3月7日

【30】優先權主張：2002/04/01 日本 2002-099071

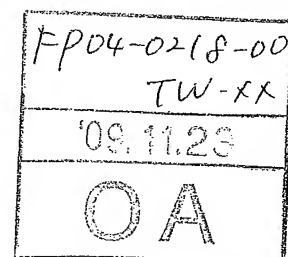
【72】發明人：山口仁 HIROAKI YAMAGUCHI；秋山良太 RYOTA AKIYAMA

【71】申請人：3M新設資產公司 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
美國

【74】代理人：陳長文

【57】發明摘要

在一種含有(A)選自環氧單體、乙烯醚單體或其混合物之陽離子性可聚合單體；(B)陽離子聚合觸媒；及(C)陽離子聚合觸媒之溶劑之陽離子性可聚合黏著組合物中，使用陽離子聚合觸媒之良好溶劑及不良溶劑之混合物作為溶劑。



200304035

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92104928 ※IPC分類：G01J 163/10

※申請日期：92. 3. 7

壹、發明名稱

(中文) 陽離子性可聚合黏著組合物及各向異性導電性黏著組合物

(英文) CATIONIC POLYMERIZABLE ADHESIVE COMPOSITION AND
ANISOTROPICALLY ELECTROCONDUCTIVE ADHESIVE COMPOSITION

貳、發明人 (共 2 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 山口 仁

(英文) HIROAKI YAMAGUCHI

住居所地址：(中文) 日本國東京都世田谷區

(英文) SUMITOMO 3M LIMITED, TAMAGAWADAI,
SETAGAYA, TOKYO, 158-8583, JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 美商3M新設資產公司

(英文) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

住居所或營業所地址：(中文) 美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

(英文) 3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA
55144-1000, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

代表人：(中文) 卡洛林 A. 貝提斯

(英文) CAROLYN A. BATES

說明書發明人續頁

發明人 2

姓名：(中文) 秋山 良太

(英文) RYOTA AKIYAMA

住居所地址：(中文) 日本國東京都世田谷區

(英文) SUMITOMO 3M LIMITED, TAMAGAWADAI,

SETAGAYA, TOKYO, 158-8583, JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 日本；2002年04月01日；特願2002-099071

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2002年04月01日；特願2002-099071

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

肆、中文發明摘要

在一種含有(A)選自環氧單體、乙烯醚單體或其混合物之陽離子性可聚合單體；(B)陽離子聚合觸媒；及(C)陽離子聚合觸媒之溶劑之陽離子性可聚合黏著組合物中，使用陽離子聚合觸媒之良好溶劑及不良溶劑之混合物作為溶劑。

伍、英文發明摘要

In a cationic polymerizable adhesive composition comprising (A) a cationic polymerizable monomer selected from an epoxy monomer, a vinyl ether monomer, or a mixture thereof; (B) a cationic polymerization catalyst; and (C) a solvent for the cationic polymerization catalyst, a mixture of a good solvent and a poor solvent for the cationic polymerization catalyst is used as the solvent.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

技術領域

本發明係關於一種黏著(膜)及各向異性導電性黏著膜。

先前技術

作陽離子聚合用之陽離子性可聚合組合物廣泛用於例如在材料、油墨及黏著之領域中。特別是在黏著用途中，陽離子性可聚合組合物為有利的因為其高硬化速率及無氧之阻礙。然而，需要陽離子聚合觸媒引起陽離子聚合反應。在其中具陽離子聚合能力之化合物及陽離子聚合觸媒共存之組合物中亦產生在儲存時因其高反應性發生凝膠之問題且減少使用壽命。

作為解決這些問題之方法，具陽離子聚合能力之化合物至今在使用陽離子聚合觸媒前才使用。在此情況中，因為此組合物為二包裝形式且組分必須在使用前才混合，操作為複雜的。亦有組合物必須在低溫下儲存及輸送且在製造後特定期間內用完之限制。因此，已有對能在正常溫度下單一包裝狀態長時間儲存之陽離子性可聚合組合物有需求且已研究種種儲存組合物之方法。

為增強陽離子性可聚合組合物之儲存安定性，迄今使用例如安定劑。在陽離子性可聚合組合物中之安定劑一般為提供電子之路以士鹼。強路以士鹼取代陽離子聚合觸媒之抗衡陰離子，藉以減少觸媒本身之活性。另一方面，較弱之路以士鹼在聚合時阻擋觸媒及陽離子物種產生路以士酸，藉以延遲反應。藉選擇這樣之路以士鹼作安定劑並加

至該陽離子性可聚合組合物，得到要求之反應性且改良儲存安定性(日本未審查專利公開案第4-227625號，日本國內公開案第8-511572號，及日本未審查專利公開案第5-262815號)。

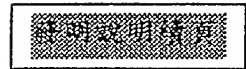
日本未審查專利公開案第7-90237及9-291206號敘述使用銻鹽及環氧樹脂作陽離子聚合形式之技術。此外，正研究使用以改良儲存安定性為目的之物理技術之製造陽離子聚合觸媒潛能之方法。此方法包括例如形成微小膠囊(日本未審查專利公開案第6-73163號)，其中有機磷化合物以粒狀聚合物包覆，及藉吸附在有機化合物(如沸石)達到單一包裝安定性之方法。

此外，日本未審查專利公開案第2000-230038號敘述一種藉加熱或冷卻可逆地溶解或沉積之陽離子聚合觸媒。

然而，所有使用這些觸媒形式之組合物展現低反應性及不良之儲存安定性。其亦有要求額外操作以包入膠囊中之缺點。在由這些化合物形成之黏著膜中，活化觸媒之曝光必須避免以防止觸媒活化直到實際始用，因此要求其增強儲存安定性。

另一方面，在液晶顯示裝置中，玻璃製顯示板之電極部分及固定在起動顯示板需要之驅動IC上之稱為TCP(捲帶式封裝)之可彎曲電路以插入各向異性導電黏著膜熱壓結合連接。連接間距通常為100至200 μm 。然而，當顯示零件變為高解析度時，連接間距變得較細且在最近幾年要求50 μm 或更少之連接間距。這較細連接間距因熱壓結合時

(3)



之熱TCP之膨脹只收縮引起間距滑移之問題。為了解決此問題，正需要一種能在較低溫度熱壓結合之各向異性黏著膜。此外，為了改善生產力，亦需要在較短時間內能熱壓結合之各向異性導電性黏著膜。為了滿足這些要求之目的，已提出使用陽離子聚合機構並具高反應性之各向異性導電性黏著膜。

例如，日本國內公告案第8-511570號敘述一種包括可硬化環氧樹脂、熱塑性樹脂、有機金屬錯合陽離子、安定添加劑、硬化速率增加劑及導電粒子之各向異性導電性黏著組合物，並陳述熱硬化可在120至125℃之溫度得到。然而，這樣之各向異性導電性黏著組合物在儲存安定性並不令人滿意。

發明內容

在具體實施例中，根據本發明，在包括(A)選自環氧單體、乙烯醚單體或其混合物之陽離子性可聚合單體；(B)陽離子聚合觸媒；及(C)陽離子聚合觸媒之溶劑之陽離子性可聚合黏著組合物中，使用陽離子聚合觸媒之良好溶劑及不良溶劑之混合物作為溶劑(C)。

根據本發明，亦提供包括上述陽離子性可聚合黏著組合物及導電粒子之各向異性導電黏著組合物。

根據本發明，亦提供藉塗佈上述陽離子性可聚合黏著組合物或各向異性導電黏著組合物在分離板上並乾燥塗佈膜形成之黏著膜。

(4)

發明說明書

實施方式

如上所述，本發明之陽離子性可聚合性黏著組合物由(A)陽離子性可聚合單體；(B)陽離子聚合觸媒；及(C)陽離子聚合觸媒之溶劑構成。個別構成組分敘述在下面。

陽離子性可聚合單體選自環氧單體、乙烯醚單體或其混合物。環氧單體之實例包括1,2-環醚、1,3-環醚及1,4-環醚，每一種具陽離子可聚合官能基，然而環氧單體限制在不具抑制陽離子聚合之基團(例如含胺、硫、或磷之官能基)之單體。這環氧單體以脂肪環氧樹脂或含去水甘油基之環氧樹脂。

脂肪環氧樹脂為分子內具有平均二或更多脂肪環氧基之化合物且其實例包括分子內具二個環氧基者，如二氫化乙烯基環己烯(例如日本聯合碳化物(Union Carbide Japan)生產之ERL-4206)，3,4-環氧環己甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯(例如日本聯合碳化物生產之UVR-6105及UVR-6110)，雙(3,4-環氧環己基)己二酸酯(例如日本聯合碳化物生產之UVR-6128)，2-(3,4-環氧環己基-5,5-螺旋-3,4-環氧基)環己烷間-環氧己烷(例如日本聯合碳化物公司生產之ERL-4234)，且分子內具3，4或更多環氧基之聚官能性脂肪環氧樹脂(例如戴索化學工業公司(Daicel Chemical Industries, Ltd.)生產之尹波來得(Epolide) GT)。

脂肪環氧樹脂通常具有90至500之環氧基當量。以100至400較佳。以120至300更佳，以210至235最佳。若環氧基當量小於90，在熱固化後之韌性及黏著強度可能減少，

(5)

發明說明書

而造成連結可靠度減少，另一方面若環氧基當量超過500，整個系統之黏著過度增加，結果，在熱壓結合時可能呈現不佳之流動能力或降低反應性，藉以減少連接可靠度。

含去水甘油基之環氧樹脂為分子內具有平均二或更多去水甘油基之化合物且其實例包括2,2-二對-酚甲烷形式之去水甘油醚(例如 Yuka Shell Epoxy K.K.生產之艾皮寇特(Epikote) 828及酚醛清漆形式環氧樹脂(Yuka Shell Epoxy K.K.生產之艾皮寇特 154)。

含去水甘油基環氧樹脂一般有170至5,500之環氧基當量，以170至1,000較佳，以170至500更佳，以175至210最佳。若環氧基當量小於170，熱固化之韌性及黏著強度可能降低，另一方面若環氧基當量超過5,500，整個系統之黏著過度增加，結果，在熱壓結合時可能呈現不佳之流動能力或降低反應性，藉以減少連接可靠度。

乙烯醚單體有高電子密度之雙鍵並產生非常安定之碳陽離子，因此此單體在陽離子聚合中有高反應性，為了不抑制陽離子聚合，乙烯醚單體限制為不含氮者而其實例包括甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、三級丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚，三乙二醇二乙烯醚及1,4-環己烷二甲醇二乙烯醚。乙烯醚單體之較佳實例包括三乙二醇二乙烯醚(例如 ISP Japan K.K.生產之 Rapi-Cure DVE.3)及環己烷二甲醇二乙烯醚(例如 ISP Japan K.K.生產之 Rapi-Cure CHVE)。

這些環氧單體及乙烯醚單體可單獨或以其混合物使

(6)

發明說明書

用。可使用大多數之環氧單體或乙烯醚單體。特別地，使用脂肪環氧樹脂及含去水甘油基之環氧樹脂之混合物較佳。脂肪環氧樹脂有改良黏著組合物之快速硬化能力及低溫硬化能力之作用，且因為其低黏度，亦有提升黏著組合物黏度至堅固之作用。另一方面，含去水甘油基之環氧樹脂有延長活化後黏著組合物使用壽命。因此，藉結合使用脂肪環氧樹脂及含去水甘油基之環氧樹脂，得到之黏著組合物在脂肪環氧樹脂之低溫快速硬化能力及含去水甘油基之環氧樹脂在室溫下之長期儲存安定性上呈現良好之平衡。摻混脂肪環氧樹脂/含去水甘油基之環氧樹脂之比例通常為5:95至98:2，以40:60至94:6較佳，以50:50至90:10更佳，以50:50至80:20最佳。若脂肪環氧樹脂之量以脂肪環氧樹脂與含去水甘油基之環氧樹脂之總量為基礎小於5重量%，在低溫之硬化性質可減少至無法提供夠高之黏著強度或連接可靠度，然而若脂肪環氧樹脂之量超過98重量%，硬化反應甚至在接近室溫下很容易進行，因此活化後之使用壽命變短。攪混之陽離子性可聚合單體之量以每100分整固組合物重量10至90分較佳。

陽離子聚合觸媒為在紫外線輻射或加熱下產生陽離子活性物種(如路以士酸)之化合物，且催化環氧之開環反應。此陽離子聚合觸媒之實例包括芳香基重氮鹽、二芳香基二烷基碘鹽、三芳香基銻鹽、三芳香基硒鹽及鐵芳香煙錯合物。在其中，以鐵芳香煙錯合物特佳因為其熱安定性，而其特別之實例包括二甲苯-環戊二烯基鐵(II)甲基化

(7)

發明說明書

叁(三氟甲基硫鹽)、異丙苯環戊二烯基鐵(II)六氟磷酸鹽、雙(eta-茱)鐵(II)甲基化叁(三氟甲基硫鹽)及雙(eta-茱)鐵(II)六氟entimonate。在本發明黏著膜中，儲存安定性甚至可在可見光範圍(360至830 nm)內呈現且當使用吸收波長在此可見光範圍內之陽離子聚合觸媒時特別有利。陽離子聚合觸媒之其他實例為揭示在日本國內公開案第8-511572號、日本國內公開案第11-501909號及日本未審查專利公開案第59-108003號中者。

所用陰離子聚合觸媒之量通常為以重量計每100分陽離子聚合觸媒0.05至10.0分，以0.075至7.0分較佳，以0.1至4.0分更佳，而以1.0至2.5分最佳。若使用量小於0.05分，在低溫下之硬化可能降低無法提供夠高之黏著強度或連接可靠度，然而若超過10.0分，硬化反應甚至在接近室溫下很容易進行，因此在室溫下儲存安定性可能減少。

陽離子聚合觸媒之溶劑包括此陽離子聚合觸媒之良好溶劑及不良溶劑。在此使用之「良溶劑」指陽離子聚合觸媒可溶解在其中的有機溶劑，而「不良溶劑」指陽離子聚合觸媒不溶解在其中的有機溶劑。溶解之判斷可藉在有機溶劑及觸媒之混合溶液中未觀察到沈澱確認，且根據在室溫下溶劑是否溶解約5%陽離子聚合觸媒之標準判斷。當溶解度為5%或更多時，其為良好溶劑。

良好溶劑及不良溶劑可視使用之陽離子聚合觸媒根據上述標準適當地選擇。例如，當使用雙(eta-茱)鐵(II)甲基化叁(三氟甲基硫鹽)作為陽離子聚合觸媒時，可使用之良

好溶劑及不良溶劑之組合例如丙酮與甲苯、甲乙酮與甲苯及丙酮與二甲苯。

本發明提供之黏著膜中觸媒之最終粒子大小不大於5微米且粒子大小以不超過0微米至0.1微米最佳。

良好溶劑及不良溶劑以範圍在5:95至60:40內之重量比例較佳。以10:90至50:50更佳。若良好溶劑之量小，陽離子聚合觸媒以粒子直徑為5微米或更大之粗粒子之形式沉積，如此使其不可能進行均勻之陽離子聚合。另一方面，若不良溶劑之量小，不改良儲存安定性。良好溶劑之蒸發速率高於不良溶劑較佳。這些有機溶劑可單獨使用，或使用這些有機溶劑之混合物。即使單獨之良好溶劑不作為對陽離子聚合觸媒之良好溶劑，可使用良好溶劑及稱為共溶劑之混合物作為良好溶劑。

藉混合陽離子性可聚合單體、陽離子聚合觸媒及溶劑。可得到本發明陽離性可聚合黏著組合物。各向異性導電性黏著組合物可藉添加導電粒子至此黏著組合物得到。

可使用之導電粒子之實例包括導電粒子如碳粒子及銅、鎳、金、錫、鋅、鉑、鈮、鐵、鎢、鉬、焊錫或其類似物之金屬粒子。這些粒子亦可在進一步以金屬或其類似物之導電塗層覆蓋後使用。此外，亦可使用以金屬或其類似物之導電塗層覆蓋其表面之玻璃珠、氧化矽、石墨、陶瓷或聚合物(如聚乙烯、聚苯乙烯、酚樹脂、環氧樹脂、丙烯酸樹脂及苯代三聚氰二胺樹脂之不導電粒子。導電粒子之形狀不特別限制但一般使用接近球形較佳。此粒子有

略粗糙或釘過之表面。形狀亦可為橢圓或長圓柱形。

使用導電粒子之平均大小可隨用於連接電極之寬度及相鄰電極間之空間改變。例如，在電極寬度為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 且相鄰電極之空間為 $50\text{ }\mu\text{m}$ （即電極間隔為 $100\text{ }\mu\text{m}$ ）之情況中，平均粒子大小在 3 至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 之等級為適當的。藉使用在其中分散平均粒子大小在此範圍內之導電粒子之各向異性導電性黏著膜，可得到夠好之導電特性且同時滿意地防止相鄰電極間之短路。因為於互相連接電路基板之電極的間隔通常為 50 至 $1,000\text{ }\mu\text{m}$ ，導電粒子之平均粒子大小以 2 至 $40\text{ }\mu\text{m}$ 較佳。若平均粒子大小小於 $2\text{ }\mu\text{m}$ ，粒子填入電子表面之孔中且無法作為導電粒子，因此若其超過 $40\text{ }\mu\text{m}$ ，相鄰電極間容易產生短路。

添加導電粒子之量可視使用電極之面積及導電粒子之平均粒子大小而定。當每一電極存在一些（例如， 2 至 10 ）導電粒子時通常得到滿意地連接。在進一步降低電阻的情況中，導電粒子可攪混在黏著物中使 10 至 300 個導電粒子存在。此外，在此情況中在熱壓結合之時間施加高壓，電極上導電粒子數目可增加至 300 至 $1,000$ 以散布壓力並藉以完成滿意之連接。導電粒子之量以不包括導電粒子之黏著膜之總體積為基礎通常為 0.1 至 30 體積%，以 0.5 至 10 體積%較佳，以 1 至 5 體積%更佳。若量小於 0.1 體積%，導電粒子在結合時在電極上可能不存在且結合可靠度可能降低，然而若量超過 30 體積%，在相鄰電極間容易產生短路。

本發明之陽離子性可聚合黏著組合物及各向異性導電

黏著組合物可含除了上述組分之外根據最終用途之其他添加劑及改質劑。可加到黏著組合物之添加劑之實例包括陽離子聚合加速劑(例如，草酸二三級丁酯)、抗氧化劑(例如，阻礙之酚基抗氧化劑)、偶合劑(例如，矽烷偶合劑如 γ -去水甘油氧丙基三甲氧基矽烷及 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷)及安定劑。安定劑抑制路以士酸或在陽離子聚合中作為陽離子活化物種之類似物抑制陽離子聚合反應。其特定實例包括冠狀醚如15-冠-5,1,10-啡啉，及其衍生物，甲苯胺如N,N-二甲基間甲苯胺、膦如三苯基膦、2,2'-二吡啶基及酸鹽胺。

對於改質劑，可添加二醇(例如雙(苯氧基乙醇)第)、增黏劑、熱塑性彈性體或樹脂、填料(例如發煙二氧化矽)及抗衝擊改質劑。黏著組合物之黏化效應可藉使用表面以三甲基矽烷基hydrophobized之熔融二氧化矽在發煙在發二氧化矽中有效地增強。對抗衝擊改質劑亦可使用稱為心殼粒子者，其中外殼由與熱固性樹脂(如環氧樹脂)有良好相容性之聚合物製造而心材料由橡膠組分製造。

當本發明陽離子性可聚合黏著組合物形成黏著膜時結合熱塑性彈性體或樹脂較佳。熱塑性彈性體或樹脂增加黏著膜之膜形成能力，且同時改良黏著膜之抗衝擊能力，釋放硬化反應產生之殘留內應力並提高結合可靠度。熱塑性彈性體為一種聚合物化合物，其由在特定溫度或更低之下作邊緣相之硬部分及表現橡膠彈性之軟部分組成，一般稱為熱塑性彈性體。此彈性體之實例包括苯乙烯基熱塑性彈

性體。苯乙烯基彈性體含例如苯乙烯單元在硬部分及聚丁二烯或聚異戊間二烯單元在軟部分之嵌段共聚合物。其典型實例包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚合物(SBS)及苯乙烯-異戊間二烯-苯乙烯嵌段共聚合物(SIS)且額外包括苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚合物(SEBS)及苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯嵌段共聚合物(SEPS)，此處在軟部分中之二烯組分經氫化。此外，亦可使用具反應性基(如藉甲基丙烯酸去水甘油酯及共軛二烯之不飽和鏈環氧化之彈性體環氧基改良之彈性體)。具反應性基之彈性體與環氧樹脂之相容性提高因為反應性基之高極性。因此，以環氧樹脂攪混之範圍變寬，同時因為反應性基以環氧樹脂藉交聯反應合併成交聯結構，確保在硬化後對熱及濕之抵抗能力並藉以改良結合可靠度。環氧化苯乙烯基彈性體之實例包括依波弗蘭得(Epofriend) A1020 (戴索化學工業公司生產)。

在本發明中，亦可使用熱塑性樹脂取代熱塑性彈性體。黏著物必須在熱壓結合黏著膜藉流體化除去。故在結合基板間得到良好之電連接。因此，熱塑性樹脂之 T_g 為熱壓結合溫度(例如100至130°C)或更低較佳。此熱塑性樹脂限制為不具有抑制陽離子聚合反應之基團(例如包括胺、硫或磷之官能基)者。此外，可溶在使用之有機溶劑且與陽離子性可聚合單體有良好相容性之熱塑性樹脂特佳。此熱性樹脂之實例包括聚乙烯醇縮醛樹脂、聚乙烯醇縮丁醛樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、苯氧基樹

脂、酚醛清漆樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚砜樹脂及其組合。

熱塑性彈性體或樹脂之量一般為以重量計每100分陽離子性可聚合單體10至900分，以20至500分較佳，以30至200分更佳。而以40至100分最佳。若小於10分，黏著組合物之膜形成能力降低，然而若量超過900分，黏著組合物整體在低溫下流動能力降低且導電粒子及電路基板間結合時產生不良之接觸。造成電阻增加或連接可靠度降低且有時結合強度亦減少。

導熱黏著膜可藉添加導電填料(例如氧化鋁、二氧化矽、氮化硼、氧化鎂及碳纖維)至本發明之陽離子性可聚合黏著組合物。

陽離子性可聚合黏著組合物及各向異性導電性黏著組合物以膜之形式使用較佳。這些膜可用例如下面之方法製造。首先，陽離子性可聚合單體及若需要之可改良膜形成能力之上述熱塑性樹脂，及不良溶劑與良好溶劑攪拌充分混合以得到黏著溶液。為了形成各向異性導電性黏著組合物可視需要加入如前所述之導電粒子至得到如實例E1至E5所示之黏著溶液。分別地，陽離子聚合觸媒及良好溶劑混合以得到均勻觸媒溶液。混合這些溶液製備黏著溶液。使用適當方法(如刀式塗佈器)塗佈在分離器(例如矽酮處理聚酯膜)之後乾燥塗佈之膜得到一層膜。在乾燥操作中，溶解在黏著溶液中聚合觸媒逐漸地再結晶並在膜中以微細粒子之形式均勻地沈澱。結果，儲存安定性視為

(13)

改良的。如此形成膜之厚度在5至100 μm 內較佳，使基板藉熱壓結合連接時必要及充分地充滿而不在連接部分形成任何空間。

在分佈黏著膜在基板上(預結合)，欲結合之其他基板藉壓結合頭熱壓結合在黏著組合物上(最終結合)，藉此結合二基板。在陽離子聚合觸媒為可紫外線活化之陽離子聚合觸媒之情況中，必須在最終結合前或在最終結合時以照射紫外線活化黏著組合物。

當吸收波長在光之範圍內(特別是可見光範圍(360至830 nm))之陽離子可聚合觸媒溶解在陽離子性可聚合單體中時，陽離子聚合觸媒分子之部分藉給予一特定量或更多之暴露可見光分解以形成陽離子物種，而陽離子可聚合單體甚至在室溫下逐漸聚合。因此，當傳統陽離子性可聚合黏著物在室溫下在螢光燈之光下暴露一天時，反應過度進行且黏性及流動能力降低，如此作為黏著物之作用戲劇性地降低。然而，即使由本發明陽離子性可聚合組合物製造黏著膜在相同條件下暴露一天，反應緩慢地進行且維持作為黏著物之作用。

實例

各向異性導電性黏著膜之製造

將1.0 g之丙烯酸環氧樹脂(商品名Cyracure UVR 6128，日本聯合碳化物公司生產，環氧基當量：200)、5.0 g之含去水甘油基之酚-酚醛清漆環氧樹脂(商品名艾皮寇得154，Yuka Shell Epoxy Ltd生產，環氧基當量：178)，4.0 g之苯氧

基樹脂 (PKHC, Phenoxy Associates Ltd 生產, OH 當量: 284) 及 0.009 g 之 N,N-二甲基間甲苯胺與表 1 所示之良好溶劑及不良溶劑之混合有機溶劑混合, 並攪拌此混合物直到形成均勻溶液。此外, 導電粒子 (藉提供鎳層在二乙烯苯共聚合物表面上並進一步在其上堆疊金得到之粒子, 平均粒子大小: $5\ \mu\text{m}$) 添加至佔據最終固體之 3 體積% 並持續攪拌直到導電粒子完全分散。分別地, 0.06 g 之陽離子聚合觸媒 (雙(eta-苯)鐵(II)甲基化叁(三氟甲基硫醚)、0.2 g 之矽烷偶合劑 (矽烷偶合劑 A187, 日本優尼卡公司 (Nippon Unisor Co., Ltd), γ -去水甘油氧丙基三甲氧基矽烷) 及 0.6 g 之良好溶劑混合並攪拌直到形成均勻溶液, 將此溶液加至上面製備之分散溶液中, 之後進一步攪拌。如此得到之各向異性導電性黏著組合物之分散溶液使用刀式塗佈在矽酮處理聚酯膜分離器上。之後在 65°C 乾燥 10 分鐘以得到厚度 $25\ \mu\text{m}$ (E1 至 5) 之各向異性導電性黏著膜。

為了比較之目的, 各向異性導電性黏著膜以如 E1 中相同之方法製造, 除了改變良好溶劑對不良溶劑之重量比至 70:30 (C1); 或如 E1 中相同之方法, 除了不用不良溶劑並改變良好溶劑之量至 100% (C2 及 C3); 或如 E1 中相同之方法, 除了不用良好溶劑並改變不良溶劑之量至 100% (C4 及 C5)。

如此製造之寬 2 mm 長 4 cm 之各向異性導電性黏著膜釘在具 ITO (銻錫氧化物) 膜之 0.7 mm 厚玻璃板上並在 60°C 及 1.0 MPa 之壓力下熱壓 4 秒結合, 之後剩下分離器之聚酯膜 (預

結合)。之後，含已分佈之 $25\ \mu\text{m}$ 厚聚醯亞胺膜之可彎曲電路定位並固定在上面預結合之各向異性導電性黏著膜，聚醯亞胺膜上鍍金銅線之導體間距為 $70\ \mu\text{m}$ 。導體寬為 $35\ \mu\text{m}$ 且厚度為 $12\ \mu\text{m}$ 。使用普通加熱形式之壓縮器在使各向異性導電性黏著膜部分在 180°C 加熱及 $1.5\ \text{MPa}$ 下 10 至 20 秒之條件下熱壓，藉此完成電路連接(最終結合)。

評價黏著強度

如此藉熱壓結合在具 ITO 膜之玻璃板上形成之可彎曲電路切割成 $5\ \text{mm}$ 並以與具 ITO 膜之玻璃板呈 90° 之方向在 $50\ \text{mm/分鐘}$ 之速率拉伸，記錄其最大值。

以 DSC (示差掃描熱量計) 評價放射性質

若黏著組合物之儲存能力不良，硬化反應在儲存及以 DSC 測量時會進行，這呈現放熱能量之增加。因此，在 50 至 200°C 之範圍內測量放熱能量。測量時，提高溫度之速率設定為 10°C/分鐘 。

評價連接狀態

使用數字多功能電表測量具 ITO 膜之玻璃板及可彎曲電路間之連接阻抗。

評價儲存安定性

在分離器上之各向異性導電性膜置於使其面向白色螢光燈之下，之後讓其在室溫下維持 24 小時。膜表面上之光照度控制在 $1000\ \text{lx}$ (儲存後)。

評價結果顯示在表 1 及表 2。

表 1

		有機溶劑		最初值		
		良好溶劑(%)	不良溶劑(%)	設定溫度(°C)	放熱最高溫度(°C)	放熱能量 (cal/g)
實例	E1	丙酮(40)	甲苯(60)	96	104	281
	E2	丙酮(20)	甲苯(80)	108	120	299
	E3	丙酮-乙酸乙基 混合物(52.5)	甲苯(47.5)	97	107	315
	E4	MEK (30)	甲苯(70)	110	127	289
	E5	丙酮(30)	二甲苯(70)	96	108	280
比較實例	CE1	丙酮(70)	甲苯(30)	90	99	316
	CE2	丙酮(100)	無	89	98	286
	CE3	MEK (100)	無	90	101	286
	CE4	無	甲苯(100)	-	-	-
	CE5	無	二甲苯(100)	-	-	-

表 1

表 1 (續)

儲存後			
	設定溫度(°C)	放熱最高溫度(°C)	放熱能量(cal/g)
實例	E1	108	115
	E2	124	132
	E3	119	126
	E4	127	134
	E5	116	124
比較實例	CE1	52	82
	CE2	47	76
	CE3	50	75
	CE4	-	-
	CE5	-	-

發明說明書

(17)

表 2

		有機溶劑		最初值		儲存後	
		良好溶劑(%)	不良溶劑(%)	平均連接 阻抗(Ω)	平均黏著強 度(N/cm)	平均連接 阻抗(Ω)	平均黏著強 度(N/cm)
實例	E1	丙酮(40)	甲苯(60)	1.8	7.5	1.9	6.6
	E2	丙酮(20)	甲苯(80)	1.6	6.3	1.6	5.3
	E3	丙酮-乙酸乙基 混合物(52.5)	甲苯(47.5)	1.6	7.3	1.5	5.6
	E4	MEK (30)	甲苯(70)	1.5	5.8	1.6	5.7
	E5	丙酮(30)	二甲苯(70)	1.6	7.1	2.3	5.6
比較實例	CE1	丙酮(70)	甲苯(30)	1.7	7.2	開路	6.0
	CE2	丙酮(100)	無	1.6	7.0	開路	5.0
	CE3	MEK (100)	無	1.9	7.5	開路	5.2
	CE4	無	甲苯(100)	-	-	-	-
	CE5	無	二甲苯(100)	-	-	-	-

熱壓結合在180°C/10秒/1.5 MPa之相同條件下進行。在E2及E4之情況中，熱壓結合在180°C/20秒/1.5 MPa之條件下進行。

(18)

E3：乙酸乙酯用作共溶劑且混合之丙酮(10%)及乙酸乙酯(90%)用作良好溶劑。

開路：30 k Ω 或更高。

由上述表中可明顯看到在本發明實例中，放熱能量上之減少或放熱最高溫度甚至在室溫下暴露於光照度為1000 lx之白色螢光燈之光後(儲存後)，且連接電阻及剝離黏著強度皆令人滿意。另一方面，在比較實例CE1至3中，雖然最初性質令人滿意，在暴露於白色螢光燈下之光24小時後觀察到放熱能量之減少。且連接電阻高(開路)。因為在CE4中甲苯單獨作為溶劑而在CE5中二甲苯單獨作為溶劑，黏著物之構成組分不完全溶解且無法製成均勻之黏著溶液及均勻之黏著膜。因此，無法測量DSC、連接阻抗及黏著強度。如此，觀察到本發明之各向異性導電性黏著膜之良好效應。

如前面所證實的，本發明之陽離子性可聚合黏著組合物可提供具極佳儲存安定性之黏著膜，其甚至在當暴露可見光時不引起過度反應且不損失黏著物之作用。

拾、申請專利範圍

1. 一種陽離子性可聚合黏著組合物，其包括：
 - (a) 選自環氧單體、乙烯醚單體或其混合物之陽離子性可聚合單體；
 - (b) 陽離子聚合觸媒；及
 - (c) 該陽離子聚合觸媒之溶劑。其中該溶劑為該陽離子聚合觸媒之良好溶劑及不良溶劑之混合物。
2. 如申請專利範圍第1項之陽離子性可聚合黏著組合物，其中該良好溶劑對該不良溶劑之重量比在5:95至60:40之範圍內。
3. 如申請專利範圍第1或2項之陽離子性可聚合黏著組合物，其中該陽離子聚合觸媒在360至830 nm之可見光範圍內有吸收峯。
4. 如申請專利範圍第3項之陽離子性可聚合黏著組合物，其中該陽離子聚合觸媒為鐵-芳香煙錯合物。
5. 一種各向異性導電性黏著組合物，其包括如申請專利範圍第1至4項中任一項之陽離子性可聚合黏著組合物及導電粒子。
6. 一種黏著膜，其藉塗佈如申請專利範圍第1項之陽離子性可聚合黏著組合物在分離器上並乾燥該塗佈膜而形成。
7. 一種各向異性導電性黏著膜，其藉塗佈如申請專利範圍第5項之各向異性導電性黏著組合物在分離器上並乾燥該塗佈膜而形成。